

**DE2019945A1 19711104 Formmassen zur Herstellung von Schaumstoff-
Formkoerpern aus Styrolpolymerisaten Assignee/Applicant: BASF AG Inventor(s) :
STAHNECKER ERHARD DR ; MOELLER ROLF DR ; GROHMANN JOHANNES DR ; WEBER
REINHOLD Priority (No,Kind,Date) : DE2019945 A 19700424 I
Application(No,Kind,Date): DE2019945 A 19700424 IPC: B 29D 27/00 A Language of
Document: NotAvailable Legal Status: There is no Legal Status information available for
this patent**

⑤

Int. Cl.:

B 29 d, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.:

39 a3, 27/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2019 945

Aktenzeichen: P 20 19 945.5

Anmeldetag: 24. April 1970

Offenlegungstag: 4. November 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑳

Bezeichnung:

Formmassen zur Herstellung von Schaumstoff-Formkörpern aus Styrolpolymerisaten

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉔

Als Erfinder benannt:

Stahnecker, Erhard, Dr., 6904 Ziegelhausen; Möller, Rolf, Dr.;
Grohmann, Johannes, Dr.; Weber, Reinhold; 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2019945

Unser Zeichen: O.Z. 26 746 BR/AR

6700 Ludwigshafen, 23.4.1970

Formmassen zur Herstellung von Schaumstoff-Formkörpern aus
Styrolpolymerisaten

Gegenstand der Erfindung sind Formmassen zur Herstellung von extrudierten Schaumstoff-Folien oder -Profilen aus Styrolpolymerisaten.

Es sind bereits eine Reihe von Verfahren bekannt, schaumförmige Formkörper aus Polystyrol durch Strangpressen herzustellen. Insbesondere die Herstellung von schaumförmigen Folien aus Polystyrol wurde bereits eingehend beschrieben, z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 200 534 und 1 038 275. Solche Folien gewinnen in der Industrie immer mehr an Bedeutung. So lassen sich aus Schaumpolystyrolfolien die verschiedenartigsten Verpackungsartikel herstellen.

Im allgemeinen werden Verpackungen aus Schaumpolystyrolfolie durch Vakuumtiefziehen, Stempelverformung, Druckluftverformung oder nach ähnlichen Verfahren hergestellt, bei denen die Folien eine beträchtliche Flexibilität und Dehnbarkeit (Tiefziehfähigkeit) besitzen müssen. Schaumfolien aus reinem Polystyrol sind jedoch nur in begrenztem Umfang tiefziehfähig, da sie zu brüchig und zu wenig dehnbar sind. Auch die fertigen Formkörper sind vielfach zu spröde, insbesondere bei tieferen Temperaturen.

Es liegt nun zwar nahe, die Tiefziehfähigkeit und Kältefestigkeit durch Zusatz von Weichmachern und/oder gummiartigen Komponenten zu verbessern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die meisten Weichmacher oder gummiartigen Zusätze die Zellstruktur des Schaumes in nachteiliger Weise beeinflussen. Der Schaum wird meistens grobzellig und die Zellgröße ungleichmäßig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Formmassen zur Herstellung von Schaumstoff-Formkörpern vorzuschlagen, die diese Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß man Schaumfolien aus Styrolpolymerisaten mit besonders hoher Kältefestigkeit, Dehnbarkeit und Flexibilität und feiner gleichmäßiger Zellstruktur erhält, wenn man Formmassen verwendet, die aus einer Mischung von Styrolpolymerisaten mit Kohlenwasserstoffen oder Fluor enthaltenden Kohlenwasserstoffen als Treibmittel sowie Zellregulatoren und weiteren Zusätzen bestehen, wobei die Formmassen neben den genannten Komponenten 0,1 bis 8, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% Polyisobutylen vom Molekulargewicht 1000 bis 200 000 und 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.% eines Esters der o-Phthalsäure oder einer aliphatischen Carbonsäure mit insgesamt 10 bis 40, vorzugsweise 14 bis 30 Kohlenstoffatomen homogen verteilt enthalten. Beide Prozentsätze sind auf das treibmittelfreie Styrolpolymerisat bezogen.

Die für die Ester angegebene Zahl von Kohlenstoffatomen (10 bis 40, vorzugsweise 12 bis 30) gilt für das gesamte Estermolekül, also die Summe aus den Kohlenstoffatomen der Säuren und der Alkohole. Beide Komponenten können auch ätherartig gebundenen Sauerstoff oder andere (und gegebenenfalls andersartig gebundene) Heteroatome enthalten, sofern diese den weichmachenden Charakter des Esters nicht zunichte machen.

Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Ester der o-Phthalsäure mit unverzweigten und besonders mit verzweigten höheren Alkoholen und deren Gemischen, z.B. mit 2-Äthylhexanol, Isooctanol, Isononanol, Isodecanol; n-Butanol, iso-Butanol, Methoxyäthanol, Butoxyäthanol; ferner Butylstearat; 2-Äthylhexansäure-butylester.

Die Mischung aus Weichmacher und Polyisobutylen kann der treibmittelhaltigen Styrolpolymerisatschmelze auf die verschiedenste Art zugemischt werden:

Es ist z.B. möglich, die Mischung im monomeren Styrol gegebenenfalls zusammen mit anderen Mischpolymerisationskomponenten zu lösen und die Monomerenmischung in Gegenwart der Mischung aus Weichmacher und Polyisobutylen in wäßriger Suspension zu polymerisieren. Man erhält dabei perlformige Styrolpolymerisate,

die die Mischung aus Weichmacher und Polyisobutylen in homogener Verteilung enthalten. Die perlförmigen Teilchen können in einem Extruder aufgeschmolzen, die Treibmittel und Zellregler im Extruder zugemischt und zu einer schlauchförmigen Schaumfolie extrudiert werden.

Es ist auch möglich, die Suspensionspolymerisation der oben genannten Mischung bereits zusammen mit dem Treibmittel durchzuführen. In diesem Fall können die treibmittelhaltigen, perlförmigen Teilchen unter Zusatz eines Porenreglers in einem herkömmlichen Extruder zu einer schlauchförmigen Schaumfolie extrudiert werden.

Die Polymerisation von Styrol, gegebenenfalls mit anderen Mischpolymerisationskomponenten und den genannten Zusätzen, kann auch im Block erfolgen.

Schließlich ist es auch möglich, in einem Extruder Polystyrolteilchen aufzuschmelzen oder den Extruder mit Polystyrolschmelze zu beschicken und die Mischung aus Weichmacher und Polyisobutylen erst im Extruder zuzumischen. In diesem Fall wird auch das Treibmittel erst im Extruder zugemischt.

Selbstverständlich brauchen Weichmacher und Polyisobutylen nicht vorher miteinander gemischt zu werden, sondern können der Styrolpolymerisationschmelze auch einzeln zugemischt werden.

Die extrudierte, schlauchförmige Folie kann weiterbehandelt werden, wie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 200 534 und 1 038 275 beschrieben. Die Schaumfolie kann in der Wärme (Wasserbad) nachexpandiert und z.B. auf Papierbahnen heißkaschiert oder der Folienschlauch zu einer Doppelfolie verschweißt werden.

Es ist zweckmäßig, der treibmittelhaltigen Styrolpolymerisationschmelze Zellregler zuzusetzen. Man verwendet am besten die in der deutschen Auslegeschrift 1 038 275 beschriebene Kombination aus Kohlendioxid abspaltenden Mitteln und einer geeigneten Säure oder auch Talkum oder andere feinstteilige anorganische Substanzen.

Als Treibmittel werden aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe mit mindestens einem Fluoratom mit einem Siedepunkt von maximal etwa 90°C verwendet in Mengen von ca. 2,5 % bis 9 %, z.B. Pentan, Hexan, Cyclohexan, Butan, iso-Butan, Difluordichlormethan, 1,2,2-Trifluor-1,2,2-Trichloräthan.

Unter Styrolpolymerisaten werden Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols, die mindestens 50 Gew.% Styrol enthalten, verstanden. Als Mischpolymerisationskomponente kommen beispielsweise infrage α -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernmethylierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Fumarsäure, Butadien, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyridin.

Die Styrolpolymerisate können noch andere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Farbstoffe, Füllstoffe, Stabilisierungsmittel und Flamm-schutzmittel.

Beispiel 1

- a) Ein Einschneckenextruder mit 90 mm Schneckendurchmesser (D) und einer Schneckenlänge von 20 D wird mit expandierbarem, weichmacherhaltigem Polystyrol beschickt, das in wäßriger Suspension in üblicher Weise hergestellt wurde. Die perl-förmigen Polymerisatteilchen haben folgende Zusammensetzung:

350 Teile Polystyrol vom K-Wert *) 59
7 Teile Butylstearat
10 Teile Polyisobutylen vom Molekulargewicht 3000
22 Teile Pentan
2 Teile Zitronensäure

Vor der Zugabe in den Extruder wird den Polymerisatperlen 0,5 % Natriumbicarbonat gleichmäßig zugemischt.

Die Schmelze wird bei einer Temperatur von 140°C durch eine Ringdüse ausgepreßt, wobei das Polymerisat zu einer Schaum-folie aufschäumt. Die Folie ist feinzellig und hat eine Dichte von 150 g/l. Sie wird in einem dem Extruder nachgeschalteten Wasserbad bei 97°C weiter expandiert und hat dann eine Dichte

*) vgl. H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, (1932), 58.

von 60 g/l und eine Dicke von 3 mm.

b) Zum Vergleich wird ein in gleicher Weise hergestelltes perl-
förmiges Polymerisat der Zusammensetzung:

350 Teile Polystyrol vom K-Wert *) 59
22 Teile Pentan
2 Teile Zitronensäure,

dem vor Zugabe in den Extruder ebenfalls 0,5 % Natriumbicarbo-
nat gleichmäßig zugemischt werden, in der oben beschriebenen
Weise zu Schaumpolystyrolfolie der Dichte 150 g/l extrudiert
und anschließend im Wasserbad auf 60 g/l nachexpandiert.

Aus beiden Folien werden Schalen und Eierverpackungen mit
einem Tiefziehverhältnis von maximal 1 : 1 hergestellt.

Bei der Herstellung der Eierverpackung beträgt die Ausschuß-
quote durch Reißen der Folie beim Tiefziehen bei Verwendung der
gemäß a) hergestellten Folie 1 %, bei der anderen 20 %.

Die Schalen werden nach achttägiger Lagerung folgender Prüfung
unterzogen.

1. Zerreißprüfung:

Von den gemäß a) und b) hergestellten Schalen wird die Dehn-
barkeit, längs und quer zur Extruderrichtung, ermittelt:

| Schale | Dehnung % | |
|--------|-----------|------|
| | längs | quer |
| a | 22 | 24 |
| b | 10 | 8 |

2. Kältefestigkeitsprüfung

Bei dieser Prüfung werden die Schalen 24 Stunden bei 95 %
relativer Luftfeuchtigkeit in einem Klimaschrank gelagert. An-
schließend wird ein Stück der Folie über eine scharfe Kante
rechtwinkelig gebogen (Biegetest). Die Folie sollte dabei
nicht brechen. In einem weiteren Test läßt man wie beschrieben
vorbehandelte und mit einer Knetmasse gefüllte Schalen aus

*)vgl. H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, (1932), 58.

einer Höhe von 2 m auf Betonboden fallen. Die Schalen sollten dabei nicht brechen oder splintern (Falltest).

| Biegeprobe | | | | | Falltest | | | | |
|------------|-------|-----|-------|-------|----------|-------|-----|-------|-------|
| Schale | +20°C | 0°C | -15°C | -25°C | -35°C | +20°C | 0°C | -15°C | -35°C |
| a | 0 | 0 | 0 | 0 | ca.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| b | 0 | 20 | 80 | 99 | ca.100 | 0 | 10 | 70 | 95 |

Bruchquote in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur [°C].

Beispiel 2

- a) Ein Doppelschneckenextruder mit nachgeschaltetem Verweilzeitextruder wird mit geschmolzenem Polystyrol vom K-Wert 60 beschickt. In den Doppelschneckenextruder werden über eine Dosierbandwaage fein zerkleinerte Zitronensäure und mittels beheizter Dosierpumpe Di-iso-decanyl-phthalat, Polyisobutylen vom mittleren Molekulargewicht 3000 und Pentan in solchen Mengen zugegeben, daß die Mischung folgende Zusammensetzung hat:

350 Teile Polystyrol vom K-Wert 60
6 Teile Di-iso-decanyl-phthalat
11 Teile Polyisobutylen
22 Teile Pentan
3 Teile Zitronensäure

Die geschmolzene Mischung wird an der Düse des Verweilzeitextruders in Form von Fäden abgezogen, die nach Austritt aus der Düse rasch in Wasser von 20°C abgekühlt werden, so daß sie nicht aufschäumen. Die gekühlten Polymerisatffäden werden zu Granalien mit einer Länge von ca. 2 bis 3 mm zerkleinert und diese getrocknet.

Die Polymerisatteilchen werden in einem Einschneckenextruder wie in Beispiel 1 beschrieben aufgeschmolzen und zu einer Schaumfolie von 150 g/l expandiert. Diese wird in einem Wasserbad von 97°C auf 60 g/l nachexpandiert.

109845/1566

2019945

b) Hierbei werden in die in der Ausführungsform a) beschriebene Schmelzmischung im Doppelschneckenextruder noch zusätzlich 3,0 Teile Natriumbicarbonat zugegeben.

Die Schmelze wird durch eine Ringdüse am Verweilzeitextruder direkt zu einer Schaumfolie von 150 g/l und in dem nachgeschalteten Wasserbad bei 97°C auf eine Dichte von 60 g/l weiter expandiert.

c) Hierbei wird der Polymerisatschmelze kein Di-iso-decanylphthalat und kein Polyisobutylen zugegeben. Im übrigen hat die Schmelze dieselbe Zusammensetzung wie unter b) und wird wie dort beschrieben direkt über eine Ringdüse des Verweilzeitextruders zu einer Schaumfolie von 150 g/l und anschließend im Wasserbad bei 97°C auf 60 g/l expandiert.

Die gemäß a) bis c) hergestellten Folien werden zu Schalen und Eierverpackungen tiefgezogen.

Bei der Herstellung der Eierverpackungen gibt es bei Verwendung der Folie gemäß Ausführungsform a) und b) je 0,5 %, bei der Folie gemäß c) 25 % Ausschuß infolge Bruch der Folie.

Die Schalen werden nach einer Ablagerung von 8 Tagen folgender Prüfung unterzogen:

1. Zerreißprüfung

Von den gemäß a) bis c) hergestellten Schalen wird die Dehnbarkeit, längs und quer zur Extruderrichtung, ermittelt:

| Schale | Dehnung % | |
|--------|-----------|------|
| | längs | quer |
| a | 28 | 30 |
| b | 27 | 29 |
| c | 10 | 8 |

2. Die Kältefestigkeitsprüfung wird wie bei Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

109845/1566

| Schale | Biegetest | | | | | Falltest | | | |
|--------|-----------|----|------|------|--------|----------|----|------|-------|
| | +20° | 0° | -15° | -25° | -35° | +20° | 0° | -15° | -35° |
| a | 0 | 0 | 0 | 0 | ca.0 | 0 | 0 | 0 | ca.0 |
| b | 0 | 0 | 0 | 0 | ca.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| c | ca.0 | 20 | 80 | 98 | ca.100 | 0 | 10 | 70 | ca.95 |

Bruchquote in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur
[°C].

109845/1566

-9-

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche

1. Formmassen zur Herstellung von Schaumstoff-Formkörpern, bestehend aus einer Mischung von Styrolpolymerisaten mit Kohlenwasserstoffen oder Fluor enthaltenden Halogenkohlenwasserstoffen als Treibmittel und einem Zellregulator und weiteren Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 8 Gew.% Polyisobutylen vom Molekulargewicht 1000 bis 200 000 und 0,05 bis 5 Gew.% eines Esters der o-Phthalsäure oder einer aliphatischen Carbonsäure mit insgesamt 10 bis 40 Kohlenstoffatomen homogen verteilt enthalten.
2. Verfahren zur Herstellung von Profilkörpern aus Schaumpoly-
styrol durch Strangpressen einer Mischung aus Styrolpolymeri-
saten, Kohlenwasserstoffen oder Fluor enthaltenden Halogenkoh-
lenwasserstoffen, einem Zellregulator und weiteren Zusätzen,
dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen verwendet, die
neben den genannten Komponenten 0,1 bis 8 Gew.% Polyisobutylen
vom Molekulargewicht 1000 bis 200 000 und 0,05 bis 5 Gew.%
eines Esters der o-Phthalsäure oder einer aliphatischen Car-
bonsäure mit insgesamt 10 bis 40 Kohlenstoffatomen verwendet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

R

109345/1566

ORIGINAL INSPECTED